PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-321302
(43)Date of publication of application : 05.11.2002

(51)Int.Cl. B32B 9/00
B32B 27/00
G02B 1/11
G02B 5/08
G02B 5/28
G02B 5/30

(21)Application number : 2001-129426
(22)Date of filing : 26.04.2001

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
(72)Inventor : HATAKE KOTARO

(54) POLYMER RESIN LAMINATED MATERIAL CONTAINING ALICYCLIC STRUCTURE

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated material which is superior in bond strength, durability and an optical performance of a multilayer thin film.
SOLUTION: A layer (A) of which main component is SiOx ($1 \leq x \leq 2$) is formed on a molding composed of a polymer resin containing an alicyclic structure, and then a layer (B) of which main component is tantalum pentoxide is further formed on its surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2002－321302
（P2002－321302A）
(43)公開日　平成14年11月５日(2002.11.5)

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	FI		テーマコード（参考）
Ｂ３２Ｂ 9/00		Ｂ３２Ｂ 9/00	Ａ	２Ｈ０４２
27/00		27/00	Ａ	２Ｈ０４８
Ｇ０２Ｂ 1/11		Ｇ０２Ｂ 5/08	Ｄ	２Ｈ０４９
5/08		5/28		２Ｋ００９
5/28		5/30		４Ｆ１００

審査請求　未請求　請求項の数５　ＯＬ　（全 10 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2001－129426(P2001－129426)
(22)出願日　平成13年４月26日(2001.4.26)

(71)出願人　000229117
日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内２丁目６番１号
(72)発明者　畠　好太郎
栃木県佐野市小中町234番地１　株式会社オプテス内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　脂環式構造含有重合体樹脂積層体

(57)【要約】
【課題】多層薄膜の密着強度、耐久性、及び光学性能に優れた積層体を提供すること。
【解決手段】脂環式構造含有重合体樹脂からなる成形体上に、ＳｉＯｘ（１≦ｘ≦２）を主成分とする層（Ａ）を形成し、さらにその上に五酸化タンタルを主成分とする層（Ｂ）を形成する。

1

【特許請求の範囲】
【請求項1】　脂環式構造含有重合体樹脂からなる成形体上に、ＳｉＯｘ（１≦ｘ≦２）を主成分とする層（Ａ）を有し、さらにその上に五酸化タンタルを主成分とする層（Ｂ）を有することを特徴とする積層体。
【請求項２】　層（Ｂ）中における五酸化タンタルの含有量が５０重量%以上である請求項１記載の積層体。
【請求項３】　層（Ｂ）の上に、さらに１層以上の無機化合物層及び／又は有機化合物層を積層してなる請求項１又は２記載の積層体。
【請求項４】　光学部品である請求項１乃至３記載の積層体。
【請求項５】　金属反射膜を有する脂環構造含有重合体樹脂成形体の該金属反射膜上に、ＳｉＯｘ（１≦ｘ≦２）を主成分とする層（Ａ）を有し、さらにその上に五酸化タンタルを主成分とする層（Ｂ）を有することを特徴とする積層体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、脂環式構造含有重合体樹脂からなる積層体に関し、さらに詳しくは光学部品として好適な積層体に関する。
【０００２】
【従来の技術】樹脂成形体は、金属反射膜、反射防止膜、及び波長選択透過膜などの各種光学薄膜を表面に形成して光学部品として利用されている。光学部品には、光学薄膜を何層にも積層して多層膜を形成し、高度な機能を付与したものがある。このような光学部品では、樹脂成形体と多層膜との密着強度が十分でないと、温度変化のある環境下においては多層膜と樹脂成形体の熱膨張率の違いによって多層膜にマイクロクラックが発生したり、多層膜が樹脂成形体から剥離したりなどする。一般に、プラスチック材料と多層膜との密着強度を高めるために、シリコン系樹脂をアンダーコート処理したり、成形体上の第一層（基材と接する層）の材料としてＳｉＯ、SiO_2、CeO_2等を使用することが提案されている。
【０００３】一方、熱可塑性ノルボルネン系樹脂などの脂環式構造含有重合体樹脂は、透明性、耐熱性、低吸水性などに優れ、光学部品の材料として注目されている。しかし、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形体においては、シリコン系樹脂によるアンダーコート処理をしてもアンダーコートが剥離しやすく、又、非球面レンズ等の、寸法精度を求められる光学部品ではアンダーコートにより形状が変化してしまうので適用ができなかった。また、ＳｉＯ、SiO_2、CeO_2を第一層目として真空蒸着させ、その上に多層膜を形成しても、密着強度が不十分であったり、温度変化のある環境下で使用すると積層した光学膜にマイクロクラックが生じたりした。また、Ta_2O_5を主成分とする層を熱可塑性ノルボルネン系樹脂基材上に直接形成して下地層とし、その上に多層膜を形成することにより、該下地層と多層膜との密着性に優れた光学部品が得られることが特開平６－３１２４６７号公報に報告されている。しかし、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形品表面にTa_2O_5の下地層を形成すると、光学性能が低下し、全ての光学部品には適用できなかった。

2

【０００４】
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、多層膜の密着性、耐久性、及び光学特性に優れた積層体を提供することにある。
【０００５】
【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形体の表面第一層目に酸化ケイ素を主成分とする層を形成し、次いでその直上に五酸化タンタルを主成分とする層を積層することによって、さらにその上に積層した無機化合物薄膜等からなる多層膜の密着強度及び耐久性が顕著に向上し、光学性能にも優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００６】かくして本発明によれば、脂環式構造含有重合体樹脂からなる成形体上に、ＳｉＯｘ（１≦ｘ≦２）を主成分とする層（Ａ）を有し、さらにその上に五酸化タンタルを主成分とする層（Ｂ）を有することを特徴とする積層体が提供される。また、本発明によれば、層（Ｂ）中における五酸化タンタルの含有量が５０重量%以上である上記の積層体が、層（Ｂ）の上に、さらに１層以上の無機化合物層及び／又は有機化合物層を積層してなる上記の積層体が、光学部品である上記の積層体がそれぞれ提供される。さらに本第二発明によれば、金属反射膜を有する脂環構造含有重合体樹脂成形体の該金属反射膜上に、ＳｉＯｘ（１≦ｘ≦２）を主成分とする層（Ａ）を有し、さらにその上に五酸化タンタルを主成分とする層（Ｂ）を有することを特徴とする積層体が提供される。
【０００７】
【発明の実施の形態】本発明の積層体は、脂環式構造含有重合体樹脂からなる基材上に、ＳｉＯｘ（１≦ｘ≦２）を含む層（Ａ）を有し、さらにその上に五酸化タンタルを主成分とする層（Ｂ）を有することを特徴とするものである。
【０００８】上記脂環式構造含有重合体樹脂は、重合体の繰り返し単位中に脂環式構造を含有するものであり、主鎖及び／または側鎖のいずれに脂環式構造を有していてもよい。脂環式構造としては、シクロアルカン構造、シクロアルケン構造などが挙げられるが、透明性の観点からシクロアルカン構造が好ましい。脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常４～３０個、好ましくは５～２０個、より好ましくは５～１５個の範囲であると、透明性に優れる。脂環式構造含有重合

体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常５０重量%以上、好ましくは７０重量%以上、より好ましくは９０重量%以上である。脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合が過度に少ないと透明性が低下し、好ましくない。なお、脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部は、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。

【０００９】こうした脂環式構造を含有する重合体樹脂の具体例としては、（１）ノルボルネン系重合体、（２）単環の環状オレフィン系重合体、（３）環状共役ジエン系重合体、（４）ビニル脂環式炭化水素重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、透明性の観点から、ノルボルネン系重合体水素添加物、ビニル脂環式炭化水素重合体又はその水素化物などが好ましく、ノルボルネン系重合体水素添加物がより好ましい。

【００１０】（１）ノルボルネン系重合体

本発明に使用されるノルボルネン系重合体は、例えば、特開平３－１４８８２号公報や、特開平３－１２２１３７号公報などに開示されている公知の重合体であり、具体的には、ノルボルネン系モノマーの開環重合体、ノルボルネン系モノマーと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体、及びそれらの水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーとの付加型共重合体などが挙げられる。これらの中でも、透明性の観点から、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物が最も好ましい。

【００１１】ノルボルネン系モノマーとしては、ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン（慣用名：ノルボルネン）、５－メチル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５，５－ジメチル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－エチル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－ブチル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－ヘキシル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－オクチル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－オクタデシル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－エチリデン－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－メチリデン－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－ビニル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－プロペニル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、

【００１２】５－メトキシ－カルボニル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－シアノ－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－メチル－５－メトキシカルボニル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－メトキシカルボニル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－エトキシカルボニル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－メチル－５－エトキシカルボニル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－５－エニル－２－メチルプロピオネイト、ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－５－エニル－２－メチルオクタネイト、ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸無水物、５－ヒドロキシメチル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５，６－ジ（ヒドロキシメチル）－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－ヒドロキシ－ｉ－プロピル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５，６－ジカルボキシ－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸イミド、５－シクロペンチル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－シクロヘキシル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－シクロヘキセニル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、５－フェニル－ビシクロ〔２，２，１〕－ヘプト－２－エン、

【００１３】トリシクロ〔４，３，$1^{2,5}$，$0^{1,6}$〕－デカ－３，７－ジエン（慣用名ジシクロペンタジエン）、トリシクロ〔４，３，$1^{2,5}$，$0^{1,6}$〕－デカ－３－エン、トリシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$0^{1,6}$〕－ウンデカ－３，７－ジエン、トリシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$0^{1,6}$〕－ウンデカ－３，８－ジエン、トリシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$0^{1,6}$〕－ウンデカ－３－エン、テトラシクロ〔７，４，$1^{10,13}$，$0^{1,9}$，$0^{2,7}$〕－トリデカ－２，４，６－１１－テトラエン（１，４－メタノ－１，４，４ａ，９ａ－テトラヒドロフルオレンともいう）、テトラシクロ〔８，４，$1^{11,14}$，$0^{1,10}$，$0^{3,8}$〕－テトラデカ－３，５，７，１２－１１－テトラエン（１，４－メタノ－１，４，４ａ，５，１０，１０ａ－ヘキサヒドロアントラセンともいう）、

【００１４】テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン（テトラシクロドデセンともいう）、８－メチル－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－メチル－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－エチル－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－メチリデン－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－エチリデン－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－ビニル－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－プロペニル－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、

【００１５】８－メトキシカルボニル－テトラシクロ

5

〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－メチル－８－メトキシカルボニル－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－ヒドロキシメチル－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－カルボキシ－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－シクロペンチル－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－シクロヘキシル－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－シクロヘキセニル－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、８－フェニル－テトラシクロ〔４，４，$1^{2,5}$，$1^{7,10}$，０〕－ドデカ－３－エン、ペンタシクロ〔６，５，$1^{1,8}$，$1^{3,6}$，$0^{2,7}$，$0^{9,13}$〕－ペンタデカ－３，１０－ジエン、ペンタシクロ〔７，４，$1^{3,6}$，$1^{10,13}$，$0^{1,9}$，$0^{2,7}$〕－ペンタデカ－４，１１－ジエンなどが挙げられる。これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独であるいは２種以上組み合わせて用いられる。

【００１６】これらノルボルネン系モノマーの開環重合体、またはノルボルネン系モノマーと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体は、モノマー成分を、開環重合体触媒の存在下で重合して得ることができる。たとえば、開環重合触媒としては、例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を用いられる。重合反応は溶媒中または無溶媒で、通常、－５０℃～１００℃の重合温度、０～５０ｋｇ／ｃｍ^2 の重合圧力で行われる。ノルボルネン系モノマーと開環共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、特開昭６４－６６２１６号公報に開示されているシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体などを挙げることができる。

【００１７】ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物は、通常、上記開環重合体の重合溶液に、水素添加触媒を添加し、水素添加することにより得ることができる。水素添加触媒としては、特に限定されないが、通常、不均一系触媒や均一系触媒が用いられる。

【００１８】ノルボルネン系モノマー、またはノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーとの付加（共）重合体は、例えば、モノマー成分を、溶媒中または無溶媒で、チタン、ジルコニウム又はバナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下で、通常、－５０℃～１００℃の重合温度、０～５０ｋｇ／ｃｍ^2 の重合圧力で（共）重合させる方法により得ることができる。

6

【００１９】共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、３－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ペンテン、３－エチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ヘキセン、４，４－ジメチル－１－ヘキセン、４，４－ジメチル－１－ペンテン、４－エチル－１－ヘキセン、３－エチル－１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、１－エイコセンなどの炭素数２～２０のα－オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、３，４－ジメチルシクロペンテン、３－メチルシクロヘキセン、２－（２－メチルプチル）－１－シクロヘキセン、シクロオクテン、３ａ，５，６，７ａ－テトラヒドロ－４，７－メタノ－１Ｈ－インデンなどのシクロオレフィン；１，４－ヘキサジエン、４－メチル－１，４－ヘキサジエン、５－メチル－１，４－ヘキサジエン、１，７－オクタジエンなどの非共役ジエン；などが用いられる。これらの中でも、α－オレフィン、特にエチレンが好ましい。

【００２０】これらの共重合可能なその他のモノマーは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて使用することができる。ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーとを付加共重合する場合は、付加共重合体中のノルボルネン系モノマー由来の繰り返し単位と共重合可能なその他のモノマー由来の繰り返し単位との割合が、重量比で通常３０：７０～９９：１、好ましくは５０：５０～９７：３、より好ましくは７０：３０～９５：５の範囲となるように適宜選択される。

【００２１】（２）単環の環状オレフィン系重合体

単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、特開昭６４－６６２１６号公報に開示されているシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体の付加重合体を用いることができる。

【００２２】（３）環状共役ジエン系重合体

環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平６－１３６０５７号公報や特開平７－２５８３１８号公報に開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系単量体を１，２－または１，４－付加重合した重合体及びその水素添加物などを用いることができる。

【００２３】本発明で使用されるノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体、または環状共役ジエン系重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロ

マトグラフ法で測定したポリイソブレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常５，０００～５００，０００、好ましくは８，０００～２００，０００、より好ましくは１０，０００～１００，０００の範囲であるときに、成形体の機械的強度、及び成形加工性とが高度にバランスされて好適である。

【００２４】（４）ビニル脂環式炭化水素重合体

ビニル脂環式炭化水素重合体としては、例えば、特開昭５１－５９９８９号公報に開示されているビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどのビニル脂環式炭化水素系単量体の重合体及びその水素添加物、特開昭６３－４３９１０号公報、特開昭６４－１７０６号公報などに開示されているスチレン、α－メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体の重合体の芳香環部分の水素添加物などを用いることができる。この場合、ビニル脂環式炭化水素重合体やビニル芳香族系単量体と、これらの単量体と共重合可能な他の単量体とのランダム共重合体、ブロック共重合体などの共重合体及びその水素添加物であってもよい。ブロック共重合体としては、ジブロック、トリブロック、またはそれ以上のマルチブロックや傾斜ブロック共重合体など、特に制限はない。

【００２５】本発明で使用されるビニル脂環式炭化水素重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリイソブレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常１０，０００～３００，０００、好ましくは１５，０００～２５０，０００、より好ましくは２０，０００～２００，０００の範囲であるときに、成形体の機械的強度、及び成形加工性とが高度にバランスされて好適である。

【００２６】本発明で使用される脂環式構造含有重合体樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常８０℃以上、好ましくは１００℃～２５０℃、より好ましくは１２０℃～２００℃の範囲である。この範囲において、耐熱性と成形加工性とが高度にバランスされ好適である。

【００２７】本発明においては、上記脂環構造含有重合体樹脂に必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、耐光安定剤、及び熱安定剤などの安定剤；有機フィラーや無機フィラーなどの充填剤；染料や顔料などの着色剤；近赤外線吸収剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、樹脂や軟質重合体などの添加剤を配合することができる。これらの添加剤は、単独であるいは２種以上を組み合わせて用いることができ、その添加量は本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

【００２８】本発明においては、上記脂環式構造含有重合体樹脂を各種形状に成形し、得られた成形体の少なくとも１面に、ＳｉＯｘ（１≦ｘ≦２）を主成分とする層（Ａ）を形成し、次いでその上に五酸化タンタルを主成分とする層（Ｂ）を形成する。成形体は、板状、レンズ形状、ディスク状、フィルム又はシート状、プリズム状などの、光学部品等として好適な各種形状に成形して使用することができる。成形方法としては、射出成形法、押出成形法、プレス成形法などの加熱溶融成形法、及びキャスト成形法などの溶液を用いた成形法のいずれを用いても成形することができる。

【００２９】層（Ａ）は、ＳｉＯｘ（１≦ｘ≦２）を主成分とするものであり、具体的には、SiO_2を主成分とするもの、ＳｉＯを主成分とするもの、ＳｉＯｘ（１＜ｘ＜２）を主成分とするものなどが挙げられ、中でも層（Ａ）がＳｉＯｘ（１＜ｘ＜２）を主成分とする場合には、SiO_2を主成分とするものに比較して密着性がより向上し、反射防止膜においてはＳｉＯを主成分とするものよりも反射特性が向上して好ましい。層の形成には、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、イオンビームアシステッド法等が用いられ、一般に真空蒸着法が用いられる。

【００３０】真空蒸着法の場合には、加熱源として抵抗加熱又は電子銃を使用し、蒸着材料にはSiO_2の顆粒またはタブレットを使用する。蒸着時にはチャンバー内に酸素ガスを導入してもよい。ＳｉＯ及びＳｉＯｘを成膜する場合は、加熱源として抵抗加熱又は電子銃を使用し、蒸着材料にはＳｉＯを使用する。蒸着時にはチャンバー内に酸素を8×10^{-5}～5×10^{-3}Ｔｏｒｒ程度まで導入しながらＳｉの酸化度（ｘ）を調整して反応性蒸着を行う。

【００３１】スパッタリングの場合には、一般的なマグネトロンスパッタ装置が使用でき電源はＤＣ電源又はＲＦ電源のいずれも使用することができる。ターゲットにはSiO_2又はＳｉ（シリコン）が使用でき、Ｓｉを使用する場合には、Ａｒ（アルゴン）ガスの他にO_2（酸素）ガスをチャンバー内に導入する。酸素ガスの導入量によってＳｉの酸化度を調整し、ＳｉＯｘのｘの範囲を１～２に制御することができる。層（Ａ）の厚さは、通常１０～５００ｎｍ、好ましくは３０～３００ｎｍ、より好ましくは５０～２００ｎｍである。層（Ａ）が薄すぎると、多層膜の密着性が低下し、厚すぎると多層膜の光学特性が低下する。

【００３２】層（Ｂ）は、五酸化タンタルを主成分とするものであり、好ましくはTa_2O_5を５０重量%以上、より好ましくは７０重量%以上、最も好ましくは９０重量%以上含有する。Ta_2O_5の含有量が少ないと多層膜の密着性及び耐久性が低下する。光学部品の種類によっては、Ta_2O_5を主成分とする層は透明である必要があり、そのために、Ta_2O_5以外の成分の含有量は少ないことが好ましい。Ta_2O_5以外の成分としては、ZrO_2、CeO_2、Y_2O_3、TiO_2、Ti_3O_5、ＳｉＯ、Nb_2O_5等が好ましい。

【００３３】層の形成には、真空蒸着法、イオンプレー

ティング法、スパッタリング法、イオンビームアシステッド法等が用いられ、一般に真空蒸着法が用いられる。真空蒸着法においては、Ta_2O_5を含有する蒸発源を電子銃や抵抗加熱等で蒸発させて基材表面に蒸着させる。蒸着の条件は特に限定されず、一般の真空蒸着法に用いられる条件でよい。ただし、Ta_2O_5のみを蒸発源として電子銃や抵抗加熱等で蒸発させた場合には、蒸発したTa_2O_5中に酸素原子が不足したものが生じる場合があり、蒸着により形成された層が着色して光を吸収することがある。したがって、蒸発時にチャンバー内に酸素を導入して2×10^{-5}～5×10^{-3}Ｔｏｒｒ程度の圧力で蒸着させることにより、着色を低減させることができる。

【００３４】蒸発源として、ZrO_2含量が３～５０重量%、より好ましくは１０～４０重量%、特に好ましくは２０～３５重量%である、Ta_2O_5とZrO_2の混合物を用いると、蒸着膜が着色することがなく透明な膜が安定して得られる。なお、この場合、ZrO_2はTa_2O_5より蒸発しにくいので蒸発源中のZrO_2含有量より大幅に少ない含有量で蒸着膜中に存在する。したがってTa_2O_5とZrO_2の混合物を用いてもTa_2O_5含有量が、通常は９０重量%以上、好ましくは９５重量%以上のものを容易に得ることができる。

【００３５】層（Ｂ）の厚さは、通常５～５００ｎｍ、好ましくは１０～３００ｎｍ、より好ましくは１５～２００ｎｍである。層（Ｂ）が薄すぎると多層膜の密着性が低下し、厚すぎると光学特性の調整が困難となる。

【００３６】層（Ａ）、層（Ｂ）が順次形成された本発明の積層体は、五酸化タンタル層の上に、１層以上の無機化合物層及び／又は有機化合物層をさらに積層してなる多層膜を有していてもよい。本発明の積層体は、上記多層膜をさらに有する場合にも、層（Ａ）及び層（Ｂ）を含めた多層膜の密着強度、耐久性、及び光学性能に優れることを特徴とする。

【００３７】無機化合物としては、金属酸化物、無機酸化物、金属硫化物、及び金属弗化物などが挙げられる。金属酸化物の具体例としては、酸化アルミニウム、酸化ビスマス、酸化セリウム、酸化クロム、酸化ユーロピウム、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化インジウム、酸化ランタン、酸化モリブデン、酸化マグネシウム、酸化ネオジム、酸化鉛、酸化プラセオジム、酸化サマリウム、酸化アンチモン、酸化スカンジウム、酸化スズ、酸化チタン、一酸化チタン、三酸化二チタン、五酸化タンタル、酸化タングステン、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛などが挙げられる。その他の酸化物（無機酸化物）の具体例としては、酸化ケイ素、一酸化ケイ素などが挙げられる。金属硫化物の具体例としては、硫化亜鉛などが挙げられる。金属弗化物の具体例としては、弗化アルミニウム、弗化バリウム、弗化セリウム、弗化カルシウム、弗化ランタン、弗化リチウム、弗化マグネシウム、クリオライト、チオライト、弗化ネオジミウム、弗化ナトリウム、弗化鉛、弗化サマリウム、弗化ストロンチウムなどが挙げられる。

【００３８】上記無機化合物の層は、屈折率の異なるものを、通常２種類以上交互に積層して使用するのが光学性能を向上させる観点から好ましい。無機化合物層を形成する方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などの方法を用いることができるが、上記無機化合物を分散させた溶液を塗布した後に溶媒を除去する方法や、上記無機化合物からなるフィルム（単層フィルムでも積層フィルムでも可）を接着する方法などの方法を用いてもよい。

【００３９】有機化合物層としては、アクリルモノマーの硬化層（紫外線硬化樹脂層など）、及びシリコーン硬化層などの、光学部品等の保護層等として用いられる層を積層することができる。

【００４０】上記無機化合物層又は有機化合物層の１層の厚さは、５～５００ｎｍ、好ましくは１０～３００ｎｍである。

【００４１】本第二発明は、金属反射膜を有する脂環構造含有重合体樹脂成形体の該金属反射膜上に$SiOx$（$1\leq x\leq 2$）を主成分とする層（Ａ）を有し、さらにその上に五酸化タンタルを主成分とする層（Ｂ）を有することを特徴とする積層体である。この積層体によって、多層膜の密着性、耐久性、及び光学特性に優れた光学部品を提供し得る第二の発明である。該積層体も、さらに１層以上の無機化合物層及び／又は有機化合物層を積層すれば高度な機能が付与された光学部品として好適に使用できる。尚、脂環構造含有重合体樹脂成形体表面に金属反射膜を形成する際には、その下地層として酸化ケイ素を主成分とする層を形成してもよい。反射膜に用いる金属としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、銀、金、白金、鉛などが挙げられる。本第二発明の積層体中の各層の厚み、形成方法等は、第一発明と同様である。

【００４２】以上のようにして、層（Ａ）及び層（Ｂ）の上にさらに１層以上の無機化合物層及び／又は有機化合物層を積層して得られる多層膜は、反射防止膜、波長選択透過膜、偏光膜、反射膜、導電膜などとして機能させることができるので、得られた積層体は、レンズ、プリズム、光ディスク、光学フィルター、ビームスプリッター、ミラー、導光板、液晶基板、偏光フィルム、位相差フィルム、反射防止フィルム（ＡＲフィルム）などの光学部品として使用することができる。また、本発明の積層体は、光学部品に限らず、ラップフィルム、ストレッチフィルム、シュリンクフィルム、ガスバリアーフィルムなどの包装フィルム：ブレススルーパッケージシート、ブリスターパッケージシートなどのパッケージ用のシート；導電フィルム、絶縁フィルム、フレキシブル回路基板などの電気・電子部品用フィルムなどにも使用で

きる。

【００４３】

【実施例】以下、本発明について、製造例、実施例、及び比較例を挙げて、より具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの例に限定されるものではない。これらの例において、［部］は、特に断りのない限り、重量基準である。また、各種物性の測定法は、次の通りである。

【００４４】（１）Ｔｇは、示差走査熱量計（ＤＳＣ法）により測定した。

（２）分子量は、特に記載しない限り、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定されるポリイソプレン換算値として測定した。

【００４５】（３）光学薄膜の密着性は初期密着強度及び耐久試験後の密着強度を碁盤目剥離試験を用い、以下の方法で評価した。成形体（以降基材ということがある）に光学多層薄膜を蒸着したもの、及びそれを下記条件により所定の時間耐久試験にかけたものを、常温で１時間以上放置して試験片とした。試験片の中央１か所に、カッターナイフを用いて、１ｍｍ間隔で１００マスの碁盤目状の切り傷をつけた。切り傷をつけるときのカッターナイフの刃先は常に新しいものを用い、塗面に対して３５～４５度の範囲で一定の角度を保つようにした。切り傷は、塗膜を貫通して試験片の素地に届くように、切り傷１本につき約０.５秒間かけて等速で引いた。碁盤目の上に接着部分の長さが約５０ｍｍになるようにセロハン粘着テープ（ＪＩＳ　Ｚ　１５２２に規定するセロハン粘着テープで、粘着力２．９４Ｎ／１０ｍｍ以上のもの）を貼り付け、消しゴム（ＪＩＳ　Ｓ６０５０に規定するもの）で擦ってテープを塗膜に完全に付着させた。テープを付着させてから１～２分後に、テープの一方の端を持って、塗面に直角に保ち、瞬間的に引きはがした。

（評価法）：切り傷によりできた正方形１００マス中、剥がれた正方形の数を評価した。剥がれが少ない（剥がれない）ほど密着性が良好と判断した。

【００４６】（４）光学多層薄膜の耐久性は、以下の３種の信頼性試験を行った後に密着強度を評価した。

①　高温試験：８０℃、湿度５０％、５００時間

②　高温高湿度試験：温度６０℃、湿度９０％、５００時間

③　低温試験：－３０℃、湿度１０％、５００時間

【００４７】（５）光学性能は以下の方法により評価した。日立製作所製分光光度計Ｕ４０００を用い、積層体の光線透過率を一定の入射角度にて測定した。同時に多層薄膜の反射率を一定の入射角度で測定した。波長３５０～７５０ｎｍの波長範囲において上記測定を実施した。

【００４８】〔製造例１〕窒素雰囲気下、脱水したシクロヘキサン５００部に、１－ヘキセン０．８２部、ジブチルエーテル０．１５部、トリイソブチルアルミニウム０．３０部を室温で反応器に入れ混合した後、４５℃に保ちながら、８－エチルテトラシクロ［４．４．０．１^{2,5}．１^{7,10}］－ドデカ－３－エン（以下、ＥＴＤと略す）３０部、トリシクロ［４．３．０．１^{2,5}］デカ－３，７－ジエン（ジシクロペンタジエン、以下、ＤＣＰという）１７０部および六塩化タングステン０．７％トルエン溶液４０部を２時間かけて連続的に添加し重合した。重合溶液にブチルグリシジルエーテル１．０６部とイソプロピルアルコール０．５２部を加えて重合触媒を不活性化し重合反応を停止させた。

【００４９】次いで、得られた開環重合体を含有する反応溶液１００部に対して、シクロヘキサン２７０部を加え、さらに水素化触媒としてニッケル－アルミナ触媒（日揮化学社製）５部を加え、水素により５０ｋｇｆ／ｃｍ^2 に加圧して撹拌しながら温度２００℃まで加温した後、４時間反応させ、ＥＴＤ／ＤＣＰ開環重合体水素添加物を２０％含有する反応溶液を得た。重合体中の各ノルボルネン類の共重合比率を、重合後の溶液中の残留ノルボルネン類組成（ガスクロマトグラフィー法による）から計算したところ、ＥＴＤ／ＤＣＰ＝１５／８５でほぼ仕込組成に等しかった。このＥＴＤ／ＤＣＰ開環重合体水素添加物の、重量平均分子量（Ｍｗ）は３１，０００、水素添加率は９９．９％、Ｔｇは１００℃であった。

【００５０】（基材の成形）製造例１で得られた開環重合体水素添加物１００部に、老化防止剤（吉富製薬社製トミノックスＴＴ）０．５部と、軟質重合体（旭化成社製タフテックＨ１０５２）０．０２部を添加し、２軸混練機（東芝機械社製ＴＥＭ－３５Ｂ、スクリュー径３７ｍｍ、Ｌ／Ｄ＝３２、スクリュー回転数２５０ｒｐｍ、樹脂温度２３０°Ｃ、フィードレート１０ｋｇ／時間）で混練して押し出し、ペレット化した。

【００５１】上記ペレットを、８０℃、４時間で加熱予備乾燥を行った後、射出成形装置（ファナック株式会社製の製品番号：α－１００Ｂ）を用いて、射出成形により、厚さ１ｍｍ、２インチの板を成形した。成形条件は、金型温度７０℃、シリンダー温度２７０℃とした。

【００５２】〔実施例１〕製造例１で得られた基材の表面に、真空蒸着法により５層多層構造の光反射防止層を形成した。膜構成は以下の通りである。

第１層：酸化ケイ素（SiO_2）層（層厚（ｎｄ）＝０．５λ_0：λ_0＝５３０ｎｍ）

第２層：五酸化タンタル（Ta_2O_5）と酸化ジルコニウム（ZrO_2）の混合物層（Ta_2O_5 含有量９８重量%以上：ｎｄ＝０．０５３λ_0：以降混合物層と略記する）

第３層：SiO_2 層（ｎｄ＝０．０７７λ_0）

第４層：混合物層（ｎｄ＝０．４４５λ_0）

第５層：SiO_2 層（ｎｄ＝０．２２３λ_0）（基材側

13

から第１，２，３，４，５層の順序）
尚、各層の蒸着条件は以下の通りであった。
第１，３，５層：５×１０$^{-5}$ ｔｏｒｒ、５オングストローム／ｓｅｃ
第２，４層：０．８×１０$^{-4}$～１×１０$^{-4}$ ｔｏｒｒ、０．５～２オングストローム／ｓｅｃ

14

＊蒸着温度はいずれも約４０℃であった。
【００５３】以上、得られた光反射防止層を有する積層体の、該光反射防止層の密着性、耐久性、光学性能をそれぞれ評価した。結果を表１に記載する。
【００５４】
【表１】

	膜密着	耐久試験後密着			透過率		反射率	
	初期	高温	高温高湿	低温	400nm	700nm	400nm	700nm
実施例1	0/100	0/100	1/100	0/100	98.9%	99.15%	1.1%	0.85%
実施例2	0/100	0/100	0/100	0/100	98.8%	8.9%	1.2%	1.1%
実施例3	0/100	0/100	1/100	0/100	95%	10%	2.5%	90%
実施例4	0/100	0/100	1/100	0/100	97%	16%	3.0%	84%
実施例5	0/100	0/100	1/100	0/100	50%	50%	50%	50%
実施例6	0/100	1/100	1/100	0/100	93%*1) 9%*2)	87% 6%	7.0% 91%	13% 94%
実施例7	0/100	0/100	1/100	0/100	—	—	91%	—
比較例1	0/100	1/100	2/100	0/100	96.2%	98.6%	3.8%	1.4%

*1)上段：P偏光、*2)下段：S偏光

【００５５】実施例３は４５°入射で測定
実施例５はプリズム形状、４５°入射で測定
実施例６はプリズム形状、４５°入射で測定
実施例７は３０°入射で測定
【００５６】〔実施例２〕第１層をSiO_2からＳｉＯｘ（ｘ：１．８～１．９、ｎｄ＝１．５０６／λ_0＝５３０ｎｍ）、の層に変えた以外は、実施例１同様に５層多層膜を形成して評価した。結果を表１に記載する。
【００５７】〔実施例３〕基材上に、以下の膜構成で１３層多層膜を形成して赤色反射ダイクロミラーを製造し、実施例１同様の評価を行った。結果を表１に記載する。
（膜構成）
第１層：SiO_2層（ｎｄ＝０．１２５λ_0：λ_0＝７２５ｎｍ）
第２層：混合物層（ｎｄ＝０．２７０λ_0）
第３層：SiO_2層（ｎｄ＝０．２７０λ_0）
第４，６，８，１０，１２層：混合物層（ｎｄ＝０．２５０λ_0）
第５，７，９，１１層：SiO_2層（ｎｄ＝０．２５０λ_0）
第１３層：SiO_2層（ｎｄ＝０．１２５λ_0）
（蒸着条件）
SiO_2層：５×１０$^{-5}$ ｔｏｒｒ、５オングストローム／ｓｅｃ
混合物層：０．８×１０$^{-4}$～１×１０$^{-4}$ ｔｏｒｒ、０．５～２オングストローム／ｓｅｃ
蒸着温度４０℃
【００５８】〔実施例４〕基材上に、以下の膜構成で１７層多層膜を形成して近赤外線カットエッジフィルターを製造し、実施例１同様の評価を行った。結果を表１に記載する。（膜構成）
第１層：SiO_2層（ｎｄ＝０．１２５λ_0：λ_0＝７７０ｎｍ）
第２層：混合物層（ｎｄ＝０．３３７５λ_0）
第３，５，７，９，１１，１３，１５層：SiO_2層（ｎｄ＝０．２５０λ_0）
第４，６，８，１０，１２，１４，１６層：混合物層（ｎｄ＝０．２５０λ_0）
第１７層：SiO_2層（ｎｄ＝０．１２５λ_0）
（蒸着条件）
SiO_2層：５×１０$^{-5}$ ｔｏｒｒ、５オングストローム／ｓｅｃ
混合物層：０．８×１０$^{-4}$～１×１０$^{-4}$ ｔｏｒｒ、０．５～２オングストローム／ｓｅｃ
蒸着温度４０℃
【００５９】〔実施例５〕基材上に、以下の膜構成で１７層多層膜を形成して、さらにその上に基材と同一形状の板を接着してプリズム型ビームスプリッターを製造し、実施例１同様の評価を行った。結果を表１に記載する。尚、密着強度は多層膜上に前記の板を接着する前の状態で評価し、光学性能は板を接着したプリズム形状の状態で評価した（以下、実施零において同じ）。
【００６０】（膜構成）
第１層：SiO_2層（ｎｄ＝０．２２０λ_0：λ_0＝５８０ｎｍ）

15

第２層：混合物層（ｎｄ＝０．２２０λ$_0$）
第３，５層：SiO_2層（ｎｄ＝０．２２０λ$_0$：λ$_0$＝５８０ｎｍ）
第７，９層：SiO_2層（ｎｄ＝０．２８０λ$_0$）
第１１，１３層：SiO_2層（ｎｄ＝０．３４０λ$_0$）
第１５，１７層：SiO_2層（ｎｄ＝０．４００λ$_0$）
第４層：混合物層（ｎｄ＝０．２２０λ$_0$）
第６，８層：混合物層（ｎｄ＝０．２８０λ$_0$）
第１０，１２層：混合物層（ｎｄ＝０．３４０λ$_0$）
第１４，１６層：混合物層（ｎｄ＝０．４００λ$_0$）
（蒸着条件）
SiO_2層：５×１０$^{-5}$ ｔｏｒｒ、５オングストローム／ｓｅｃ
混合物層：０．８×１０$^{-4}$～１×１０$^{-4}$ ｔｏｒｒ、０．５～２オングストローム／ｓｅｃ
蒸着温度４０℃

【００６１】〔実施例６〕基材上に、以下の膜構成で２１層多層膜を形成して、さらにその上に基材と同一形状の板を接着して偏光ビームスプリッターを製造し、実施例１同様の評価を行った。結果を表１に記載する。

【００６２】（膜構成）
第１層：SiO_2層（ｎｄ＝０．２５０λ$_0$：λ$_0$＝４１０ｎｍ）
第２層：混合物層（ｎｄ＝０．１２５λ$_0$）
第３，５層：SiO_2層（ｎｄ＝０．３２５λ$_0$）
第７，９層：SiO_2層（ｎｄ＝０．３００λ$_0$）
第１１，１３層：SiO_2層（ｎｄ＝０．２７５λ$_0$）
第１５，１７層：SiO_2層（ｎｄ＝０．４５０λ$_0$）
第１９，２１層：SiO_2層（ｎｄ＝０．２５０λ$_0$：λ$_0$＝４１０ｎｍ）
第２，４層：混合物層（ｎｄ＝０．１２５λ$_0$）
第６，８層：混合物層（ｎｄ＝０．１９３λ$_0$）
第１０，１２層：混合物層（ｎｄ＝０．３５０λ$_0$）
第１４，１６層：混合物層（ｎｄ＝０．３２５λ$_0$）
第１８，２０層：混合物層（ｎｄ＝０．４５０λ$_0$）
（蒸着条件）
SiO_2層：５×１０$^{-5}$ ｔｏｒｒ、５オングストローム／ｓｅｃ
混合物層：０．８×１０$^{-4}$～１×１０$^{-4}$ ｔｏｒｒ、０．５～２オングストローム／ｓｅｃ
蒸着温度４０℃

【００６３】〔実施例７〕基材上に、以下の膜構成で１０多層膜を形成して多層増反射ミラーを製造し、実施例１同様の評価を行った。結果を表１に記載する。

（膜構成）
第１層：ＳｉＯ層（ｎｄ＝０．２５０λ$_0$：λ$_0$＝４１０ｎｍ）
第２層：Ａｌ反射膜層（ｎｄ＝０．２００λ$_0$）
第３層：SiO_2層（ｎｄ＝０．２５０λ$_0$）
第４層：混合物層（ｎｄ＝０．２５０λ$_0$）
第５，７，９，１１層：SiO_2層（ｎｄ＝０．２５０λ$_0$）
第６，８，１０，１２層：混合物層（ｎｄ＝０．２５０λ$_0$）
（蒸着条件）
SiO_2層：５×１０$^{-5}$ ｔｏｒｒ、５オングストローム／ｓｅｃ
混合物層：０．８×１０$^{-4}$～１×１０$^{-4}$ ｔｏｒｒ、０．５～２オングストローム／ｓｅｃ
Ａｌ反射膜層：２×１０$^{-5}$ Ｔｏｒｒ，１０～２０オングストローム／ｓｅｃ
蒸着温度４０℃

【００６４】〔比較例１〕製造例１で得られた基材の表面に、真空蒸着法により４層多層構造の光反射防止層を形成した。膜構成は以下の通りである。

（膜構成）
第１層：混合物層（ｎｄ＝０．１２５λ$_0$：λ$_0$＝５３０ｎｍ）
第２層：SiO_2層（ｎｄ＝０．０８０λ$_0$）
第３層：混合物層（ｎｄ＝０．２３０λ$_0$）
第４層：SiO_2層（ｎｄ＝０．２５０λ$_0$）
（蒸着条件）
SiO_2層：５×１０$^{-5}$ ｔｏｒｒ、５オングストローム／ｓｅｃ
混合物層：０．８×１０$^{-4}$～１×１０$^{-4}$ ｔｏｒｒ、０．５～２オングストローム／ｓｅｃ
蒸着温度４０℃

【００６５】以上、本発明の実施例においては、SiO_2を第一層としても、タンタル混合物層を第一層とする従来のものと同等若しくはそれ以上に膜の初期密着性及び耐久性に優れていることが確認できる。光学性能に関しては、例えば反射防止膜の場合は、本発明実施例１の場合は反射率が低く反射防止効果に優れるが、比較例１の従来のものは実施例１と比較しても反射率が大きく、反射防止効果に劣っていることが確認でき、他の実施例においても、それぞれ目的とする光学性能に優れることが確認できる。

【００６６】

【発明の効果】本発明によれば、多層薄膜の密着強度、耐久性、及び光学性能に優れた積層体を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.'	識別記号	F I		テーマコード（参考）
Ｇ０２Ｂ 5/30		Ｇ０２Ｂ 1/10	Ａ	

Ｆターム(参考) 2H042 DA08 DA11 DA15 DB01 DC02
DC12
2H048 GA04 GA05 GA11 GA14 GA19
GA36 GA43
2H049 BA05 BA43 BB62 BC10
2K009 AA08 AA09 BB12 CC03 DD03
4F100 AA17C AA20B AB01D AK02A
BA03 BA04 BA07 BA10A
BA10C EH36 EH66 GB41
GB90 JK06 JL00 JN00 JN06D
YY00C